

PCT/JP03/14350

12.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 4 5 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 9 4 5 1 ]

出 願 人                      松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

RECEIVED	
09 JAN 2004	
WIPO	PCT

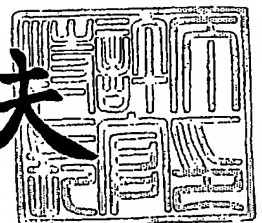
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 9 1 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 2174040038

【提出日】 平成14年11月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 細川 知子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 竹田 幸史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 只信 一生

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

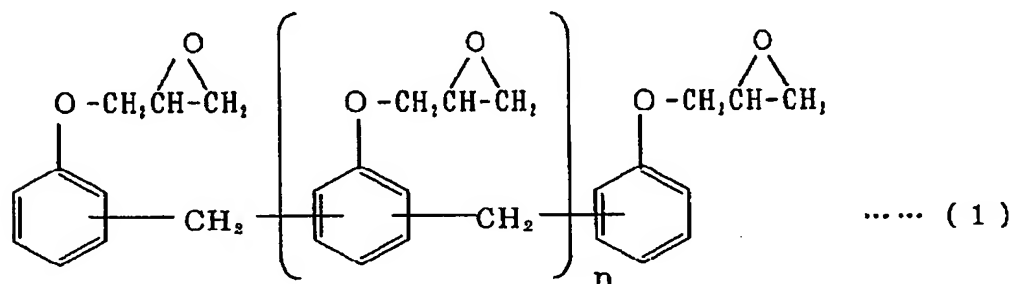
【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

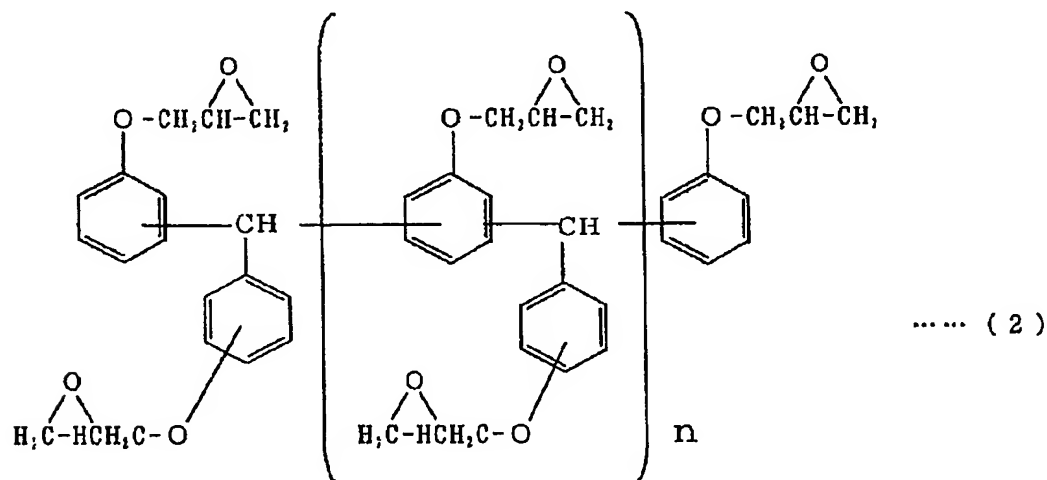
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層が順次形成されてなる固体電解コンデンサであって、上記陰極層の一部が銀層からなり、その銀層が 95% 以上のフレーク状銀粉末と一般式 (1) で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または一般式 (2) で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂で構成され、かつフレーク状銀粉末の占有体積が 50～90% の範囲とした固体電解コンデンサ。

【化 1】



【化 2】



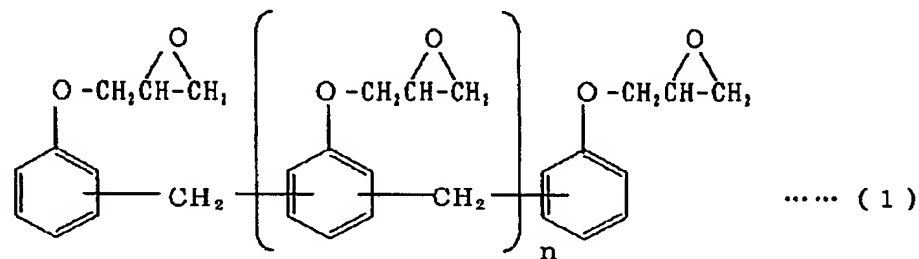
【請求項 2】 フレーク状銀粉末が粒子径 0.1～30 μm の分布範囲を有し、かつフレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを 2～10 倍の範囲とした請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 固体電解質層の平均表面粗さを0.1～30 $\mu$ mの範囲とした請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

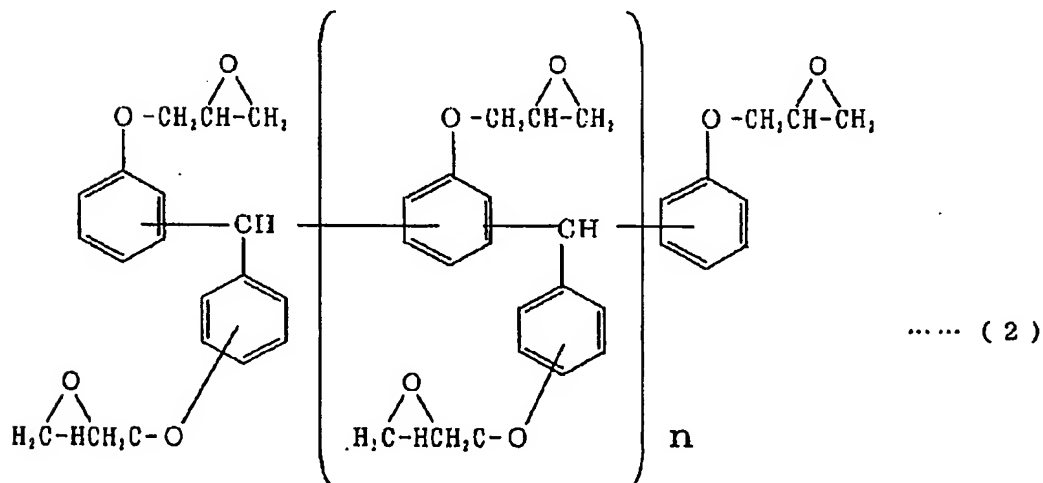
【請求項4】 固体電解質層がピロール、チオフェン、アニリン、フランおよびそれらの誘導体を基本骨格とした導電性高分子、または二酸化マンガンである請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層を順次形成した固体電解コンデンサの製造方法であって、上記陰極層の一部となる銀層を、95%以上のフレーク状銀粉末と一般式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂を主として混合した銀ペーストにより形成し、その銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を50～90%になるようにした固体電解コンデンサの製造方法。

【化3】



【化4】



【請求項 6】 フレーク状銀粉末が粒子径  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の分布範囲を有し、かつフレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを  $2 \sim 10$  倍の範囲とした請求項 5 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】 銀層の形成を銀ペーストを塗布またはディップし、その後  $180 \sim 230^\circ\text{C}$  の温度で熱処理して銀層の硬化応力を  $50 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$  の範囲になるようにした請求項 5 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近の電子機器のデジタル化に伴い、そこに使用されるコンデンサも高周波領域においてインピーダンスが低く、小形大容量化したものへの要求が高まっている。この要求に応えるコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサ等が用いられている。その他にアルミニウム乾式電解コンデンサやアルミニウムまたはタンタル固体電解コンデンサなどがある。

【0003】

上記アルミニウム乾式電解コンデンサは、エッチング処理を施した陽・陰極アルミニウム箔をセパレータを介して巻き取り、液体の電解質を用いており、アルミニウムやタンタル固体電解コンデンサでは上記アルミニウム乾式電解コンデンサの高周波領域でのコンデンサ特性改良を目的に電解質にマンガン酸化物またはピロール、チオフェン誘導体などの重合性モノマーを重合した導電性高分子の固体電解質を用いた固体電解コンデンサが開発され商品化されている。

【0004】

この種の固体電解コンデンサに用いられるコンデンサ素子は図 6 (a), (b) に示すような構成を有している。同図 (a) はコンデンサ素子の斜視図であり、(b) はその C-C' 断面図である。同図において、エッチング処理により粗

面化して、その表面に陽極酸化皮膜 32 を備えた弁作用金属 31 は、この弁作用金属 31 の陽極酸化皮膜 32 上に設置された絶縁テープ 33 により陽極引き出し部 31a とコンデンサ素子部 31b に区分され、上記コンデンサ素子部 31b の陽極酸化皮膜 32 の表面に導電性高分子の固体電解質層 34 およびカーボン層および銀ペースト層からなる導電体層 35 が順次形成されてコンデンサ素子 36 を構成している。

#### 【0005】

上記コンデンサ素子 36 は、陽極引き出し部 31a と導電体層 35 にそれぞれ陽極端子および陰極端子が接続（図示せず）され、コンデンサ素子 36 全体を外装樹脂（図示せず）でモールド成形により被覆して固体電解コンデンサを得ることができる。

#### 【0006】

ここで、固体電解質層 34 を形成する場合、電解酸化重合により形成する方法と、化学酸化重合により形成する方法とが知られており、電解酸化重合法の場合には陽極酸化皮膜 32 上に予め二酸化マンガン層を形成し、その二酸化マンガン層上に固体電解質層 34 を形成し、化学酸化重合法の場合には陽極酸化皮膜 32 上に直接固体電解質層 34 を形成するものである。

#### 【0007】

また、カーボン層および銀ペースト層の形成は、一般的に市販されている各ペーストを塗布し、乾燥させて形成されている。

#### 【0008】

なお、この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、例えば、特許文献 1 が知られている。

#### 【0009】

##### 【特許文献 1】

特開平 05-159987 号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記従来の固体電解コンデンサにおいて、固体電解質層 34 の表面に形成され

るカーボン層および銀ペースト層の導電体層 3 5 により、その固体電解コンデンサの特性に大きく影響する。特に銀ペースト層の銀粉末材料およびその粒子形状、有機樹脂と銀粉末の比率などでコンデンサ特性の等価直列抵抗（以下、E S R と記す）に影響することが上記特許文献 1 に記載されている。

#### 【0 0 1 1】

しかしながら、本発明者等は銀粉末材料およびその粒子形状、銀粉末の比率を一般に市販されているエポキシ樹脂（ビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応物）で最適化した検討を行ったが、電子機器のデジタル化に伴う高周波領域におけるコンデンサ特性を満足することができなかった。

#### 【0 0 1 2】

また、固体電解質層 3 4 の表面状態により、固体電解質層 3 4 とカーボン層および銀ペースト層との界面抵抗が高くなり、コンデンサの E S R が高くなるという課題も有している。

#### 【0 0 1 3】

本発明はこのような従来の課題を解決するもので、高周波領域において、更なる E S R、インピーダンス特性の向上を図った固体電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

#### 【0 0 1 4】

##### 【課題を解決するための手段】

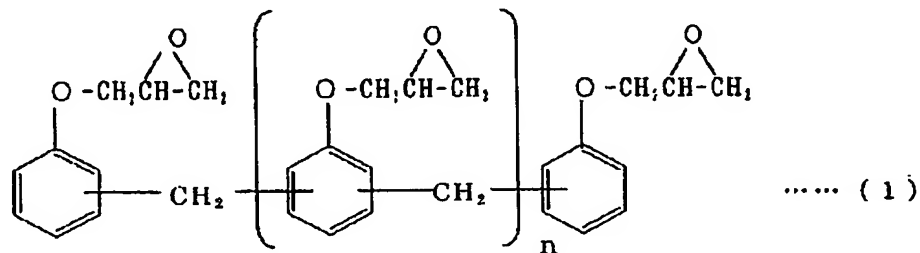
上記課題を解決するために本発明の請求項 1 に記載の発明は、弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層が順次形成されてなる固体電解コンデンサであって、上記陰極層の一部が銀層からなり、その銀層が 9 5 % 以上のフレーク状銀粉末と一般式（1）で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または一般式（2）で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂で構成され、かつフレーク状銀粉末の占有体積が 5 0 ～ 9 0 % の範囲としたものであり、一般式（1）で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および一般式（2）で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂は従来のエポキシ樹脂に比べて複数個の反応基を有することから、樹脂硬化時の応力が大きく、フレーク状銀粉末との接触圧力が高まるので



、銀層の抵抗値の低減と、固体電解質層または他の陰極層との接着性を向上させることができ、ESRおよびインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

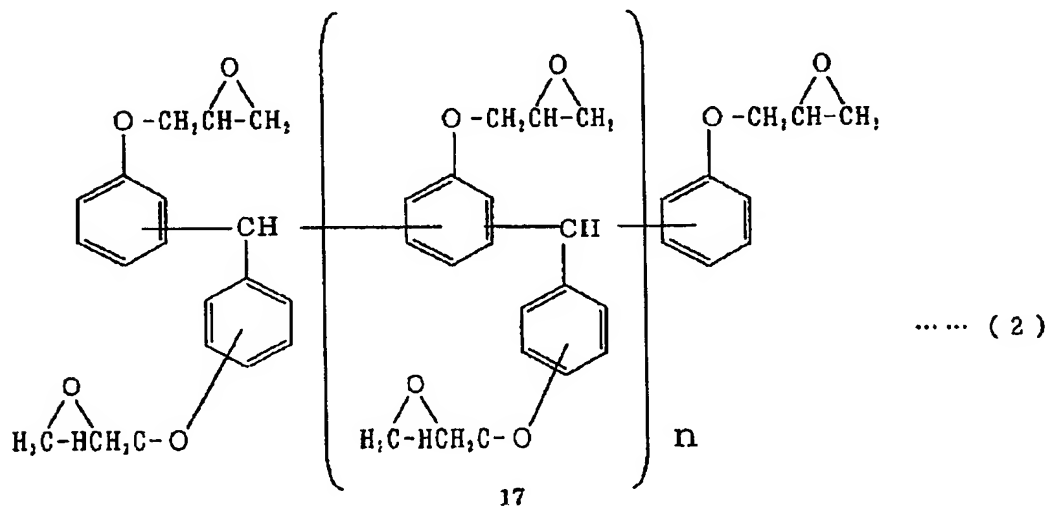
【0015】

【化5】



【0016】

【化6】



【0017】

なお、銀層のフレーク状銀粉末の占有体積が50%未満では、銀層の抵抗値が高くなり、90%を超えると固体電解質層との接着力が低下する。

【0018】

また、フレーク状銀粉末が95%未満になると銀層の抵抗値が高くなり、ESR特性を低くすることができない。

【0019】

請求項 2 に記載の発明は、フレーク状銀粉末が粒子径  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の分布範囲を有し、かつフレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを  $2 \sim 10$  倍の範囲としたものであり、この範囲のフレーク状銀粉末を用いることにより、銀層の抵抗値をさらに低くすることができるという作用を有する。

#### 【0020】

上記銀層のフレーク状銀粉末は粒子径  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の分布範囲で、平均粒子径  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0021】

なお、銀層のフレーク状銀粉末の粒子径が  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の分布範囲から外れると銀粉末の凝集体を形成したり、銀粉末どうしの接触が悪くなったりして銀層の抵抗値を低くすることができない。

#### 【0022】

また、フレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを 2 倍未満にすると銀粉末どうしが点接触して銀層の抵抗値を高くしてしまい、 $10$  倍を超えると銀ペースト時の混合が不均一になり、銀層としての接着強度も弱くなり、銀層全体の抵抗値を低くすることができない。

#### 【0023】

請求項 3 に記載の発明は、固体電解質層の平均表面粗さを  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲としたものであり、銀層との接触面積を向上させることができるので、界面抵抗を低減し、ESR およびインピーダンス特性の向上を図ることができるという作用を有する。

#### 【0024】

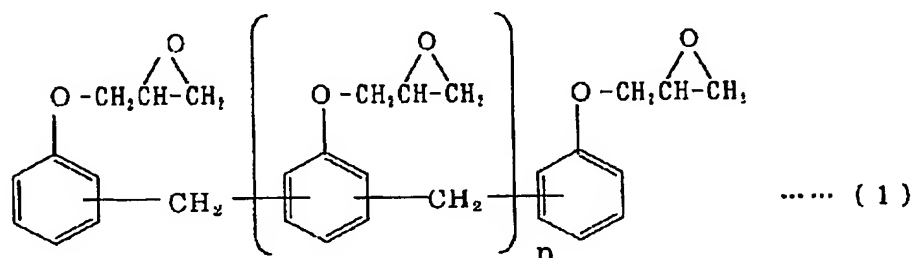
請求項 4 に記載の発明は、固体電解質層がピロール、チオフェン、アニリン、フランおよびそれらの誘導体を基本骨格とした導電性高分子、または二酸化マンガンをとするものであり、このような固体電解質層を用いることにより、ESR およびインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

#### 【0025】

請求項5に記載の発明は、弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層を順次形成した固体電解コンデンサの製造方法であって、上記陰極層の一部の銀層を、95%以上のフレーク状銀粉末と一般式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および/または一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂を主として混合した銀ペーストにより形成し、その銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を50~90%になるようにした固体電解コンデンサの製造方法とするものであり、一般式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂は従来のエポキシ樹脂に比べて複数個の反応基を有することから、樹脂硬化時の応力が大きく、フレーク状銀粉末との接触圧力が高まるので、銀層の抵抗値の低減と、固体電解質層との接着性を向上させることができ、ESRおよびインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを作製することができるという作用を有する。

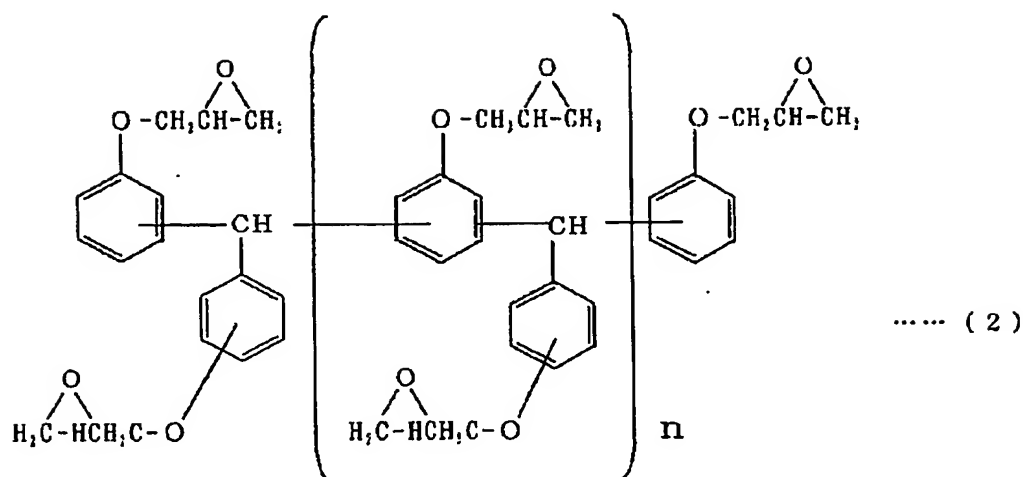
【0026】

【化7】



【0027】

## 【化8】



## 【0028】

なお、銀ペーストは、上記一般式(1)および一般式(2)で示されたエポキシ樹脂の他に、硬化剤および希釈剤等を混合したものである。また、必要に応じて硬化促進剤およびカップリング剤を用いることもできる。

## 【0029】

上記硬化剤としてはヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヒドロフタル酸無水物、ノボラック型フェノール樹脂等のポリフェノール類、イミダゾール、ジシアンジアミド等のアミン系化合物が用いられ、希釈剤としてはアルコール系溶剤、セルソルブ系溶剤、カルピトール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤等を用いることができる。

## 【0030】

また、陰極層は銀層の他に、銀層を形成する前にカーボン層を形成することができる。このカーボン層は粒子径5 $\mu$ m以下のものを用いるのが好ましい。

## 【0031】

請求項6に記載の発明は、フレーク状銀粉末が粒子径0.1 $\sim$ 30 $\mu$ mの分布範囲を有し、かつフレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを2 $\sim$ 10倍の範囲としたものであり、この分布範囲のフレーク状銀粉末を用いることにより、銀層の抵抗値をさらに低くすることができるという作用を有する。

## 【0032】

なお、銀層のフレーク状銀粉末の粒子径が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の分布範囲から外れると銀粉末の凝集体を形成したり、銀粉末どうしの接触が悪くなったりして銀層の抵抗値を低くすることができない。

#### 【0033】

また、フレーク状の形状が厚さに対して扁平部長手方向の長さを2倍未満にすると銀粉末どうしが点接触して銀層の抵抗値を高くしてしまい、10倍を超えると銀ペースト時の混合が不均一になり、銀層としての接着強度も弱くなり、銀層全体の抵抗値を低くすることができない。

#### 【0034】

請求項7に記載の発明は、銀層の形成を銀ペーストを塗布またはディップし、その後 $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の温度で熱処理して銀層の硬化応力を $50 \sim 300 \text{ kg/cm}^2$ になるようにした固体電解コンデンサの製造方法とするものであり、硬化時の収縮性に優れているので、フレーク状銀粉末との接触圧力を高め、固体電解質層への接着性を向上させることができるという作用を有する。

#### 【0035】

なお、熱処理する温度を $180^\circ\text{C}$ 未満にすると硬化応力が $50 \text{ kg/cm}^2$ 未満となり、固体電解質層との接着力が弱くなり、ESRおよびインピーダンス特性の向上を図ることができない。また $230^\circ\text{C}$ を超えると硬化応力が $300 \text{ kg/cm}^2$ を超え、高温熱劣化試験時に銀層の剥離などが生じ、ESRおよびインピーダンス特性が劣化する。

#### 【0036】

上記硬化応力とは、銀ペーストを塗布し、熱処理したときの硬化時の収縮応力を意味する。

#### 【0037】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態について説明する。

#### 【0038】

図1は本発明の一実施の形態における固体電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を示す断面図である。同図において11はアルミニウム箔で、このアルミニ

ウム箔 11 の表面を粗面化して誘電体酸化皮膜層 12 が形成されている。15 は絶縁帯層で、上記アルミニウム箔 11 を陽極部 13 と陰極部 14 とに区分するために形成するものである。陰極部 14 には固体電解質層 16 および陰極層 17 が順次形成され、コンデンサ素子 18 を構成している。なお、固体電解質層 16 は一層でも、二層でも構わない。

#### 【0039】

上記コンデンサ素子 18 は、図示しないが陽極部 13 に外部接続用端子を接続し、また、陰極層 17 にも外部接続用端子を接続して、このコンデンサ素子 18 をそれぞれの外部接続用端子の一部が露出するように外装樹脂で被覆して固体電解コンデンサを得ることができる。

#### 【0040】

以下、具体的な実施例について説明する。

#### 【0041】

(実施例 1)

まず、厚さ  $100\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔を用い、このアルミニウム箔の表面を電気化学的にエッチング処理することにより粗面化する。次に、粗面化されたアルミニウム箔を 3% アジピン酸アンモニウム水溶液に浸漬して印加電圧 12 V、水溶液温度  $70^\circ\text{C}$  で 60 分間の条件で陽極酸化を行うことにより誘電体酸化皮膜層を形成する。

#### 【0042】

次に、上記誘電体酸化皮膜層が形成されたアルミニウム箔を帯状（幅 6 mm）にし、この帯状のアルミニウム箔の表面を陽極部と陰極部とに区分するために絶縁帯層を形成する。この絶縁帯層の形成はポリイミド樹脂テープを用いた。

#### 【0043】

次に、絶縁帯層により区分されたアルミニウム箔の陰極部を櫛形状にプレス成形する。この櫛形状に成形されたアルミニウム箔の断面部に化成処理して陽極酸化皮膜層を形成する。この化成処理はアルミ電解コンデンサの電極箔の化成処理と同様な方法により行うことができる。

#### 【0044】

次に、上記陰極部を硝酸マンガンの30%水溶液に浸漬し、自然乾燥させた後300℃で10分間の条件で熱分解処理を行うことによって、導電層となるマンガンの酸化物層を形成する。

#### 【0045】

次に、ピロールモノマー0.5mol/リットルとプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/リットルをあらかじめ混合した後に溶媒である水とpH調整剤としてプロピルリン酸エステルを添加しpHを2に調整した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中に上記アルミニウム箔の陰極部を浸漬し、重合開始用電極を陰極部表面に近接させて電解酸化重合を行い、導電層の表面に導電性高分子からなる固体電解質層を形成する。

#### 【0046】

その後、陰極層としてコロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによって得られるカーボン層と、銀ペーストを塗布乾燥することによって得られる銀層を形成して陰極層とする。

#### 【0047】

次に、陽極部を確保できるように帯状のアルミニウム箔を打ち抜きを行って、コンデンサ素子単体を得る。

#### 【0048】

次に、上記コンデンサ素子単体を積層し、積層されたコンデンサ素子の陽極部に外部接続用端子を接続し、また、陰極引き出し層にも外部接続用端子を接続して、夫々の外部接続用端子の一部が露出するようにエポキシ樹脂等の外装樹脂で被覆して固体電解コンデンサを作製した（定格：6.3V10μF）。

#### 【0049】

ここで、上記銀層を形成する銀ペーストは、粒子径0.1～30μmの分布範囲（平均粒子径4μm）を有し、その粒子の縦横の比率が1：2～1：10の分布範囲のフレーク状銀粉末と、上記一般式（1）で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂と、硬化剤としてヒドロキノンジグリシジルエーテルと、希釈剤としてエチレングリコールモノブチルエーテルを混合する際、銀層のフレーク状銀粉末の占有体積が40、50、60、70、80、90、95%になるよう

にフレーク状銀粉末とフェノールノボラック型エポキシ樹脂の配合比を変えた。

#### 【0050】

なお、銀層は銀ペーストを浸漬により塗布し、200℃で10分間熱処理して形成した。

#### 【0051】

##### (実施例2)

上記実施例1において、銀層を形成する銀ペーストのフェノールノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、上記一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を変えた固体電解コンデンサを作製した。

#### 【0052】

##### (実施例3)

上記実施例1において、銀層を形成する銀ペーストを上記一般式(1)フェノールノボラック型エポキシ樹脂と、上記一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂を50:50の配合比で用いた以外は実施例1と同様にして銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を変えた固体電解コンデンサを作製した。

#### 【0053】

##### (比較例1)

上記実施例1において、銀層を形成する銀ペーストのフェノールノボラック型エポキシ樹脂の代わりに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして銀層のフレーク状銀粉末の占有体積を変えた固体電解コンデンサを作製した。

#### 【0054】

上記実施例1～3と比較例1の固体電解コンデンサの初期値のESR特性を図2に示す。なお、ESR特性は100kHzで測定した。

#### 【0055】

図2から明らかなように、銀層のフレーク状銀粉末の占有体積が50～90%の固体電解コンデンサはESR特性が優れており、占有体積が50%未満および



90%を超えたものはESR特性が悪くなる。

【0056】

一方、比較例1の固体電解コンデンサは占有体積が80～90%でESR特性が向上するものの、上記実施例1および実施例2のESR特性よりは悪い。

【0057】

(実施例4)

上記実施例1において、銀ペーストに用いたフレーク状銀粉末をフレーク状銀粉末と球状銀粉末を用い、その比率を80:20、85:15、90:10、95:5、100:0（実施例1と同じ）にして銀ペーストを作製し、上記実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。

【0058】

なお、銀層の銀粉末の占有体積は80%とした。また、球状銀粉末は平均粒径が4  $\mu\text{m}$ のものをを用いた。

【0059】

上記実施例4の固体電解コンデンサの初期値のESR特性を図3に示す。なお、ESR特性は100kHzで測定した。

【0060】

図3から明らかなように、フレーク状銀粉末を95%以上にするにより固体電解コンデンサのESR特性を低減することができる。

【0061】

上記フレーク状銀粉末は粒子径0.1～30  $\mu\text{m}$ の分布範囲で平均粒子径が4  $\mu\text{m}$ のものをを用いたが、平均粒子径1～10  $\mu\text{m}$ の範囲内であれば同等の効果をを得ることができる。

【0062】

(実施例5)

上記実施例1において、銀層のフレーク状銀粉末の占有体積が80%の銀ペーストを用い、その形成温度を160～250℃を10℃刻みで熱処理した固体電解コンデンサを作製した。

【0063】

上記実施例 5 の固体電解コンデンサの初期値と高温無負荷 (105℃ 500 時間) 試験後の ESR 特性を図 4 に示す。なお、ESR 特性は 100 kHz で測定した。また、銀ペーストの硬化応力を測定した結果を図 5 に示す。この硬化応力の測定は、一定厚みのカバーガラスに銀ペーストを塗布し、熱処理して、そのカバーガラスの反りから計算により求めた。

#### 【0064】

図 4 から明らかなように、銀層の形成温度を 180～230℃の範囲においては初期値および高温無負荷試験後の ESR 特性が低く、この範囲を外れると ESR 特性は悪くなる。

#### 【0065】

また、図 5 から明らかなように、銀ペーストの硬化応力は熱処理温度に依存し、180℃より低い温度では硬化応力が低く、フレーク状銀粉末とエポキシ樹脂との接着性が弱いため ESR 特性が悪い。一方、230℃を超えると硬化応力は高くなるが、形成された銀層に亀裂が発生し、やはり ESR 特性は悪くなる。

#### 【0066】

従って、フレーク状銀粉末をエポキシ樹脂で接着して接触抵抗を低くし、かつ銀層の抵抗値を低くするには、熱処理温度を 180～230℃の範囲にするのが好ましい。

#### 【0067】

##### (実施例 6)

上記実施例 1 において、固体電解質層を可溶性ポリアニリン 5% 水溶液に浸漬し自然乾燥させた後、200℃で 5 分間熱処理を行うことによって、固体電解質層の一部となる導電性高分子層を形成する。次に、ピロールモノマー 0.2 mol / リットルとナフタレンスルホン酸誘導体 0.1 mol / リットルを水およびプロピルアルコールの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中で重合開始用電極をコンデンサ素子の表面に近接させ、重合電圧 1.5 V で電解重合を行うことにより、平均表面粗さ 3.8 μm の固体電解質層を形成した以外は上記実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が 80% になる銀ペーストを用いた。

## 【0068】

## (実施例 7)

上記実施例 1 において、固体電解質層をチオフェンモノマー 0.05 mol / リットルとナフタレンスルホン酸誘導体 0.03 mol / リットルを水およびエタノールの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極をコンデンサ素子の表面に近接させ、重合電圧 1.5 V で電解重合を行うことにより、平均表面粗さ 0.1  $\mu$ m の固体電解質層を形成した以外は上記実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が 80 % になる銀ペーストを用いた。

## 【0069】

## (実施例 8)

上記実施例 1 において、固体電解質層をエチレンジオキシチオフェンモノマー 0.1 mol / リットルとナフタレンスルホン酸誘導体 0.05 mol / リットルを水およびプロピルアルコールの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極をコンデンサ素子の表面に近接させ、重合電圧 4 V で電解重合を行うことにより、平均表面粗さ 29.7  $\mu$ m の固体電解質層を形成した以外は上記実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が 80 % になる銀ペーストを用いた。

## 【0070】

## (実施例 9)

上記実施例 1 において、固体電解質層を硝酸マンガン 30 % 水溶液に浸漬し自然乾燥させた後 300 °C で 10 分間熱分解処理を行う工程を 15 回繰り返すことにより二酸化マンガ層を形成し、平均表面粗さ 2.1  $\mu$ m の固体電解質層を形成した以外は上記実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が 80 % になる銀ペーストを用いた。

## 【0071】

## (実施例 10)

上記実施例 1 において、固体電解質層を可溶性ポリアニリン 5 % 水溶液に浸漬

し自然乾燥させた後、210℃で3分間熱処理を行うことによって、固体電解質層の一部となる導電層を形成する。次に、ピロールモノマー0.1mol/リットルとナフタレンスルホン酸誘導体0.1mol/リットルを水およびプロピルアルコールの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製する。この重合液中で重合開始用電極をコンデンサ素子の表面に近接させ、重合電圧1.5Vで電解重合を行うことにより、平均表面粗さ3.5μmの固体電解質層を形成した以外は上記実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が80%になる銀ペーストを用いた。

#### 【0072】

##### (実施例11)

上記実施例1において、固体電解質層を可溶性ポリアニリン5%水溶液に浸漬し自然乾燥させた後、210℃で3分間熱処理を行うことによって、固体電解質層の一部となる導電層を形成する。次に、エチレンジオキシチオフエンモノマー0.1mol/リットルとナフタレンスルホン酸誘導体0.05mol/リットルを水およびプロピルアルコールの混合溶媒に溶解した固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極をコンデンサ素子の表面に近接させ、重合電圧4Vで電解重合を行うことにより、平均表面粗さ32.5μmの固体電解質層を形成した以外は上記実施例1と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が80%になる銀ペーストを用いた。

#### 【0073】

##### (実施例12)

上記実施例1において、固体電解質層をバインダー成分を含むポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルホン酸1.0%とスルホン化ポリアニリン1.0%の水-アルコール混合溶液中にコンデンサ素子を浸漬して引き上げた後、150℃で5分間乾燥処理を行い、ポリエチレンジオキシチオフエンポリスチレンスルフォネートの層を形成し、続いて、複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフエン1部と酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄2部と重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む溶液に浸漬して引き上げた後、85℃で60

分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェンの固体電解質層を形成した以外は上記実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを作製した。なお、このときの固体電解質層の平均表面粗さは  $12.5 \mu\text{m}$  であった。また、銀層はフレーク状銀粉末の占有体積が 80 % になる銀ペーストを用いた。

#### 【0074】

上記実施例 6 ～ 12 の固体電解コンデンサの初期値と高温無負荷 ( $105^\circ\text{C}$  500 時間) 試験後の ESR 特性を (表 1) に示す。なお、ESR 特性は 100 kHz で測定した。

#### 【0075】

【表 1】

	ESR 特性 (mΩ)	
	初期値	高温負荷試験後
実施例 6	35	52
実施例 7	48	66
実施例 8	47	69
実施例 9	53	73
実施例 10	49	71
実施例 11	89	106
実施例 12	56	83

#### 【0076】

(表 1) から明らかなように、固体電解質層をチオフェン、アニリンおよびそれらの誘導体を用いても、実施例 1 と同等の ESR 特性を得ることができる。

#### 【0077】

また、固体電解質層の平均表面粗さを  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  にすることにより、ESR 特性を低減することができる。

#### 【0078】

なお、実施の形態では陽極として弁作用金属のアルミニウムを使用した固体電解コンデンサについてのみ述べたが、本発明の趣旨から明らかなように、外表面に酸化皮膜を有する弁作用金属であるタンタル、ニオブ、チタン等の他の弁作用

金属でも同様の効果が得られる。

### 【0079】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明は、弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層と固体電解質層と陰極層が順次形成されてなる固体電解コンデンサであって、上記陰極層の一部が銀層からなり、その銀層が95%以上のフレーク状銀粉末と一般式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂で構成され、かつフレーク状銀粉末の占有体積が50～90%である構成とするものであり、一般式(1)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および一般式(2)で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂は従来のエポキシ樹脂に比べて硬化時の収縮性に優れているので、フレーク状銀粉末との接触圧力が高まり、銀層の抵抗値を低減することができ、また、上記のエポキシ樹脂は複数個の反応基を有することから固体電解質層または他の陰極層との接着性を向上させることができるので、ESRおよびインピーダンス特性に優れた固体電解コンデンサを得ることができるという効果を奏するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施の形態における固体電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を表す断面図

##### 【図2】

同銀層のフレーク状銀粉末の占有体積によるESR特性を表す特性図

##### 【図3】

同銀層のフレーク状銀粉末と球状粉末の比率によるESR特性を表す特性図

##### 【図4】

同銀層の硬化温度によるESR特性を表す特性図

##### 【図5】

同銀ペーストの熱処理温度による銀層の硬化応力を表す特性図

##### 【図6】

(a) 従来の固体電解コンデンサのコンデンサ素子の構成を表す斜視図

(b) 同コンデンサ素子の断面図

【符号の説明】

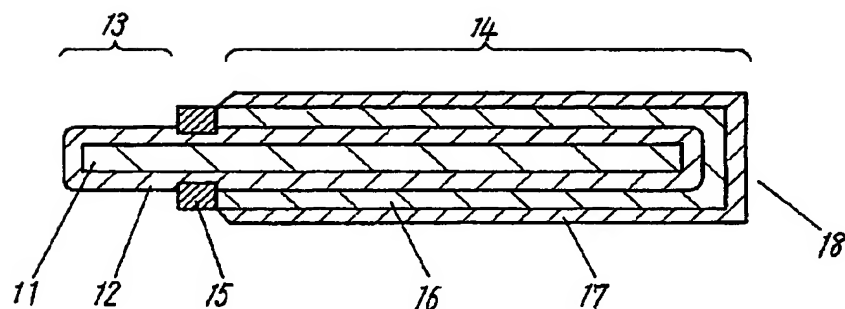
- 1 1 アルミニウム箔
- 1 2 誘電体酸化皮膜層
- 1 3 陽極部
- 1 4 陰極部
- 1 5 絶縁帯層
- 1 6 固体電解質層
- 1 7 陰極層
- 1 8 コンデンサ素子

【書類名】

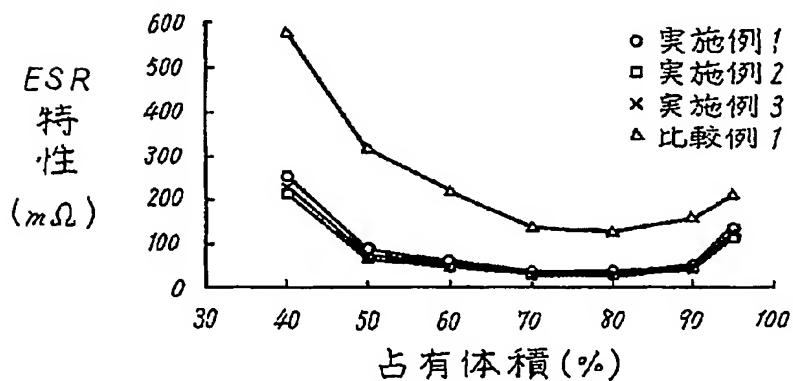
図面

【図 1】

- 11 アルミニウム箔
- 12 誘電体酸化皮膜層
- 13 陽極部
- 14 陰極部
- 15 絶縁帯層
- 16 固体電解質層
- 17 陰極層
- 18 コンデンサ素子

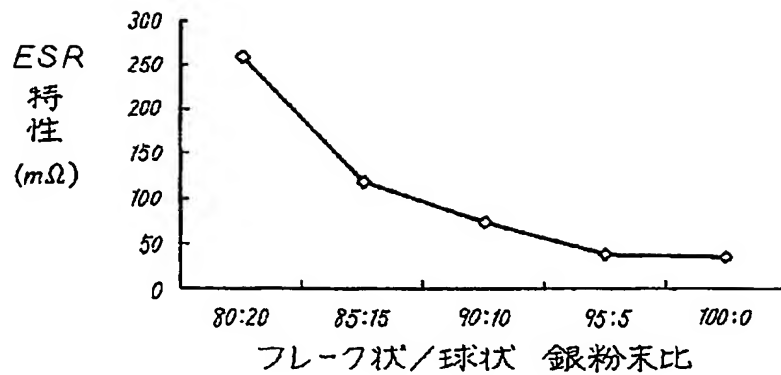


【図 2】

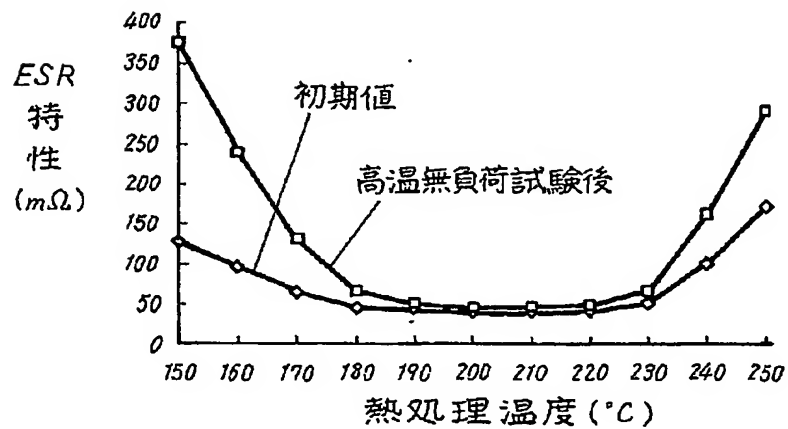




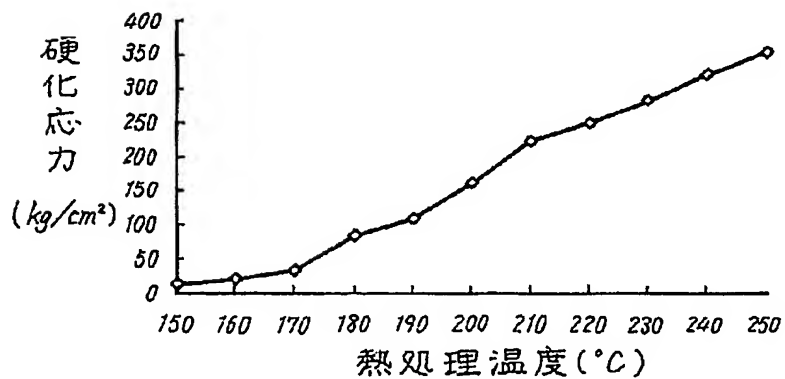
【図 3】



【図 4】

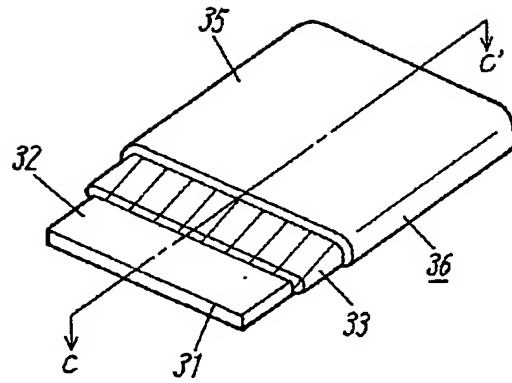


【図 5】

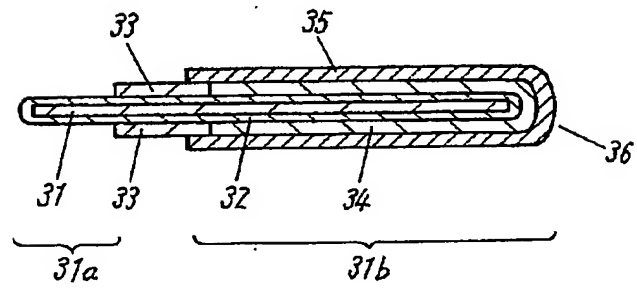


【図 6】

(a)



(b)



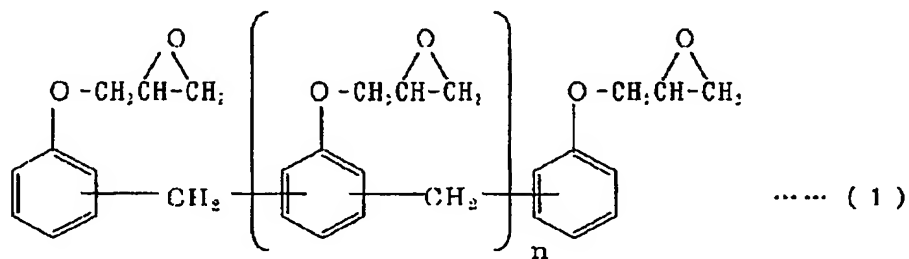
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

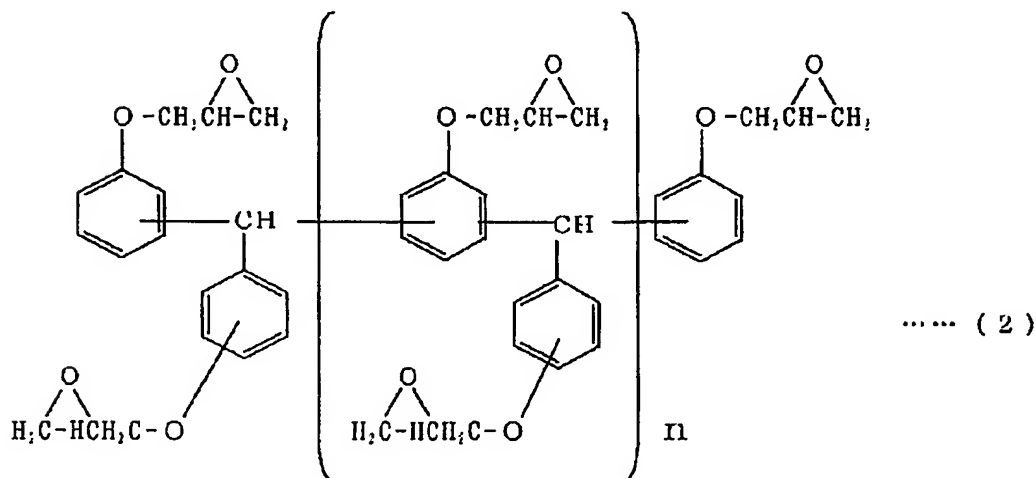
【課題】 コンデンサの高周波領域において、更なる ESR、インピーダンス特性の向上を図った固体電解コンデンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 弁作用金属からなる陽極体の表面に、誘電体酸化皮膜層 12 と固体電解質層 16 と陰極層 17 が順次形成されてなる固体電解コンデンサであって、上記陰極層 17 の一部が銀層からなり、その銀層が 95% 以上のフレーク状銀粉末と一般式 (1) で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂および／または一般式 (2) で示されるトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂で構成され、かつフレーク状銀粉末の占有体積を 50～90% の範囲とした固体電解コンデンサである。


## 【化 1】



## 【化 2】



## 【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 3 2 9 4 5 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**